

# Uses Today

DIALOG(R) File 351:DERVENT WPI  
(c)1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003931598 WPI Acc No: 84-077142/13  
Related WPI Accession(s): 88-023031

XRAM Acc No: C84-032934

XRDX Acc No: N84-057598

Optical glass fibre prodn. by vapour phase oxidn. of beta-diketonate  
and other cpds., collecting oxide soot formed, sintering and fibre  
drawing

Index Term: OPTICAL GLASS FIBRE PRODUCE; VAPOUR PHASE OXIDATION BETA DI  
KETONATE COMPOUND COLLECT OXIDE SOOT FORMING SINTER FIBRE DRAW

Patent Assignee: (CORG) CORNING GLASS WORKS

Author (Inventor): MILLER S B; STEART R L; THOMPSON D A

Number of Patents: 013

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week
EP 103448	A	840321	8413
EP 103448	A	840728	8436

CC Number	Kind	Date	Week
EP 103448	A	840424	8424
BR 8304945	A	840430	8424
DK 8304184	A	840430	8424
FI 8303283	A	840322	8419
AU 8318985	A	840409	8421
NO 8303305	A	850226	8511
US 4501602	A	870609	8727
CA 1222664	A	881117	8846
EP 103448	B	881222	8901
DE 3378466	G	911119	9150
JP 91072575	B	911212	9203
IL 69704	A	911212	9203

Priority Data (CC No Date): US 418215 (820915); EP 87201566 (870000)  
Applications (CC No, Date): EP 83305120 (830905); JP 83167653 (830913)

Language: English

EP and/or WO Cited Patents: No. SR. Pub: EP 55459; 1.Jnl. REF

Designated States

(Regional): AT; BE; CH; DE; FR; GB; IT; LI; NL; SE  
Abstract (Basic): EP 103448

Process comprises vapour phase oxidation of cpds.. to form  
particulate oxide soot which is captured and consolidated by sintering.  
is described in which at least one of the cpds. is a beta-diketonate  
complex of a Gp. I, II, III or IV metal or a rare earth metal.

Pref. the process forms a glass which is converted into an optical  
waveguide fibre. The metal in the complex is pref. selected from Li,  
Na, Be, Mg, Sc, Y, Cu, Hf, Zr, Ti, Zn, Cd, Al, Ga, Tl and Ce.

Process permits incorporation of main group and rare earth metal  
oxides into the products without undesirable voids or compsn.

discontinuities such as particulate oxide inclusions. Metal oxides may  
be introduced into the glass as dopants in carefully controlled amts.  
@28pp Dwg. No 0/4@

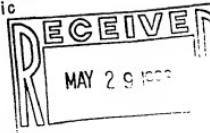
Abstract (US): 8511 US 4501602

Prodn. of glass or ceramic prods. impregnated with metal oxides  
comprises vapourising a 1,3-diketone metallic complex (having a vapour  
pressure at least 10 mm at temps. below 250 deg.) at temps. below 250  
deg. (with insignificant thermal decomposn.); the complex is then  
oxidised in the vapour state to form fine metallic oxide particles  
(dia. less than 0.1 microns) which are deposited on the glass or  
ceramic, followed by sintering.

USE - The prods. have excellent optical purity and are drawn out  
to form optical waveguide fibres. @10pp@

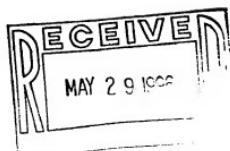
Abstract (EP): 8846 EP 103448

A process for the production of a glass or ceramic article by a  
vapour phase oxidation process wherein vapourised glass or ceramic  
source compounds are oxidised while in the vapour phase to form



particulate oxide soot, the oxide soot is captured as deposited soot, and the deposited soot is sintered by heating to form a void-free, monolithic self-supporting glass or ceramic article, the article having a composition which includes at least one modifying oxide of a metal selected from Groups IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB and the rare earth series of the Periodic Table, characterised in that the vapourised source compound for at least one of the metal oxides of the article is a beta-diketonate complex of the selected metal which exhibits a vapour pressure of at least 10mm (Hg) (13.34 millibars) at a temperature not exceeding 250 deg. C; and in that the vapourised beta-diketonate complex is oxidised in the vapour phase to produce particulate oxide soot of the selected metal which is captured and sintered with the deposited soot. (14pp)

File Segment: CPI; EPI  
Derwent Class: F01; L01; V07;  
Int Pat Class: C03C-001/00; C03C-003/04; C03C-013/00; C04B-035/00;  
C01F-007/02; C03C-014/00; C07C-045/77; C07C-049/67; C03C-000/00;  
C03B-037/25; C03C-017/24; C03B-000/00; C03B-019/06; C03B-008/04;  
C03B-019/14  
Manual Codes (CPI/A-N): F01-C07; F01-D09B; F01-E01; F04-G; L01-F03; L01-L05  
Manual Codes (EPI/S-X): V07-F01A1



⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A)

特許出願公開  
昭59-131537

公開 昭和59年(1984)7月28日

Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	序内整理番号	発明の数
C 03 C 1 00		6674-4G	2
C 03 B 37 01		6602-4G	未請求
C 03 C 3 06		6674-4G	
14 00		6674-4G	
C 04 B 35 00		6375-4G	
C 01 F 7 02		7106-4G	
C 07 C 45 77		7824-4H	
49 67		7824-4H	

⑪ 気相酸化法によるガラスまたはセラミック物  
品の製造方法

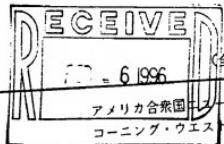
⑫ 特 願 昭58-167653

⑬ 出 願 昭58(1983)9月13日

優先権主張 ⑭ 1982年9月15日米国(US)

⑮ 418215

⑯ 発明者 スティーブン・ブルース・ミラ



(全 12 頁)  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州  
コーニング・ウエスト・フォー  
ス・スクエア

出願人 コーニング・グラス・ワックス  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州  
コーニング (番地なし)

代理人 弁理士 山元後仁 最終頁に続く

### 明細書

#### 1. 発明の名称

気相酸化法によるガラスまたはセラミック  
物品の製造方法

#### 2. 特許請求の範囲

1. 水酸化された複数の化合物を酸化して粒子状酸化物スートを生成し、このスートを抽提しつつ結晶によって融合固化して、單一の物品を形成するようになされた気相酸化法によるガラスまたはセラミックの製造方法において、

前記複数の化合物のうちの少なくとも1つは、元素周期表の Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、Vb、Nb族および希土類元素の中から選ばれた1つの金属のメタジケトン錯化合物であることを特徴とする、気相酸化法によるガラスまたはセラミックの製造方法。

2. 水酸化された複数の金属化合物を酸化し、その蒸気を酸化領域に導び、この酸化領域において前記蒸気を酸化して金属酸化物のスートを生成し、このスートを抽提しつつ結晶化して单なるガラ

スを形成し、このガラスを延伸して光導波路ファイバーを形成するようになされた光導波路ファイバーの製造方法において、

前記複数の金属化合物のうちの少なくとも1つは、元素周期表の Ia、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、Vb、Nb族および希土類元素の中から選ばれた1つの金属のメタジケトン錯化合物であることを特徴とする、気相酸化法による光導波路ファイバーの製造方法。

3. 特許請求の範囲第1項または第2項に記載された方法において、前記金属は、Li、Na、Be、Mg、Sc、Y、Cu、Hf、Zr、Ti、Zn、Cd、Al、Ga、TlおよびCeからなる群の中から選ばれ、前記メタジケトン錯化合物は250°Cを超えない温度において少なくとも10mmHgの蒸気圧を有していることを特徴とする前記方法。

4. 特許請求の範囲第3項に記載された方法において、前記メタジケトン錯化合物は、少なくとも153の式量を有するメタジケトン化合物の配位子を含んでることを特徴とする前記方法。

5. 特許請求の範囲第5項に記載された方法において、前記ヨウジケトン化合物の配位子は、ヨウジケトンから熱導されたものであることを特徴とする前記方法。
6. 特許請求の範囲第4項に記載された方法において、前記ヨウジケトン化合物の配位子は、(tfa)、(hfa)、(lhd)、(dfhd)、(iod)、および(fod)の配位子からなる群の中から選ばれたものであることを特徴とする前記方法。
7. 特許請求の範囲第4項に記載された方法において、前記ヨウジケトン化合物は、少なくとも1つのリュース塩基が付加されたものであることを特徴とする前記方法。
8. 特許請求の範囲第6項に記載された方法において、前記リュース塩基はテトラヒドロフランであることを特徴とする前記方法。
9. 特許請求の範囲第3項に記載された方法において、前記粒子状金属酸化物スートが回転するランドレル上に捕捉されることを特徴とする前記方法。

イカルである。商業生産において、これら反応物は例えばシリコン、鋼、ガルマニウムおよび銀素はヨウジケトン化合物またはオキシハロゲン化物のようなハロゲン化物または半金属の揮発性ハロゲン化物または水化物である。これら化合物は、高気圧供給システム内で容易に維持できる温度でかつ酸化領域において高純度の酸化物に変換される温度で高い蒸気圧を有する。ある事例では、大気圧において揮発性ハロゲン化物またはオキシハロゲン化物の沸点温度以上の温度で動作するシステムが用いられてきた。

これら金属のその他の揮発性化合物として、有機金属化合物も使用できることとの示唆しなされてきたが、この提案は光導波路製造分野においては商業的に採用されないものであった。英國特許第2071644号明細書は、シリコン、銀素およびアルキル置換シリコン、および硅酸エチルまたはアルキル置換シリコン、および硅酸エチル、光導波路製造ための高気圧供給システムで用いられることを示唆しているが、一般にかかる化合物は、不安定性、高反応性および/または

10. 特許請求の範囲第1項に記載された方法において、前記導体されたスートは、離合固化工程に先立つてまたはその最中に、水分、炭素および重金属等の不純物のうちの少なくとも1つ以上を取除かれることを特徴とする前記方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明はセラミックの製造方法に関し、特に気相沈殿およびそれに続く焼成によって高純度ガラスまたはセラミックを形成する方法に関する。

ガラス光導波路のようなくわめて高純度のガラス製品の製造における有利な商業的生産法として気相沈殿法が用いられている。この方法は、気化された反応物を、例えば在膜基体(マンドレル)の近傍またはガラス沈積チューブ内のバーナーまたはプラズマ帯域のような酸化領域に運び、その酸化領域において反応物を酸化して前記マンドレルまたはチューブ上に粒子状酸化物をならべストを形成し、最後に洗浄されたスートを清掃しながらスレスに変換する工程を含む。

かかる方法における反応物の酸化特性はクリテ

規定された蒸気圧等のためにあまり用いられなかつた。

気相沈殿法によるガラス光導波路の製造において、MgO、Na<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO等の多数の通常のガラス変性酸化物を用いることが望ましいことは從来から確認されているが、気相沈殿ガラス中にこれら酸化物を添加するための満足しうる方法は未だ開発されていなかった。透明なガラスのための変性剤として有用な主族金属および希土類金属の大部分は揮発性ハロゲン化物または他の揮発性化合物の形態をとらず安定な無機化合物の形態をとるものである。したがって、これら金属の酸化物が、ガラス光導波路における変性用ドープ剤(dopant)として潜在的有効性を有しているにもかかわらず、これら酸化物を、然相沈殿ガラス中に高純度でかつその濃度が管理された状態で、添加しうる有用な方法は未だ開発されていなかつた。

過去において、酸化物を気相沈殿するための金属として金属アルキルを用いることと提案され

たが、これらの化合物は一般に危険な程不安定である。例えば、トリメチルアルミニウム $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ およびジメチル亜鉛 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ は爆発性かつ反応性であるが、可燃性であり、そのため貯蔵および使用がきわめて危険である。

米国特許第3,801,294号明細書には、金属ハロゲン化物を固体から直接に蒸発させることにより、主族の変性剤を気相沈積ガラスに添加するという初期的な方法が記載されている。しかしこの方法は、通常の蒸気圧を得るにも蒸気供給システムを高圧に保たなければならない欠点があり、かつキャリアガス流に存在するドープ前の酸素制御が困難である。

米国特許第3,883,336号明細書には、所望の金属の可溶塩を含む溶液を基材にして放電用火炎内に導いて酸化物ストームを生成することにより、主族の酸化物を気相沈積ガラスに添加するという方法が示されている。しかしながら、希剤を用いた気相沈積のために、この方法では、空洞のない均質な複合酸化物ガラスまたはセラミックに誘導難易度をもつて存在する。

ガラスシート上に薄い酸化膜を生成する場合(英国特許第1,454,378号および米国特許第2,033,374号A)、および金属メキシ(米国特許第3,556,527号および米国特許第3,049,797号)に用いられるとしても、この方法は、光導波路のようなバルクのガラス製品の製造に際しては商業的に許容されないのである。

よって本発明は、かかる製品に、堅くしない空洞あるいは粒状酸化物を含むような粗粒的不連続性を伴なうことなしに、主族および希土類金属を添加しうる。ガラスまたはその他の純粋なセラミック製品の製造方法を提供することを目的とする。

さらに本発明は、気相沈積ガラス中のドープ剤の濃度および気相沈積生成物の高純度を良好に管理しつつ上記金属の酸化物をドープ剤として添加しうるガラス光導波路の製造方法を提供することを目的とする。

本発明は、気相酸化法によって生成する酸化物ストームを融合固化(consolidation)すること

結晶する酸化物を有する酸化物ストームを得るの不可能である。さらに、この方法では、前段が製品の層状の汚染源にもなる。すなわち、粒状酸化物が含まれる層においても、純度が汚染される層においても、光導波路ガラスには通さないものである。

米国特許第4,141,710号および第4,173,459号明細書には、所望の金属の熱分解可能な有機または無機酸化物を溶剤に溶かした溶液をペイントチューブまたは噴嘴の内面に供給する方法が示されている。この方法は、気相酸化法でいうよりも熱分解法の1つであり、そのため光導波路ガラスの製造には適さない。このようなホットスパーク分解により生成した化合物は、気相酸化法によって生成されたストームと形状が著しく異なり、層が無い場合はひび割れおよびはがれが生じやすい。したがって、かかる化合物を無欠陥ガラスにすることはきわめて困難である。このため、アセチルアセトン化合物のような金属キレートを含む無機金属化合物および有機金属化合物の熱分解法は、

より純粋なガラスおよびセラミック製品を製造する場合の蒸気源として、主族および希土類の金属の中から選ばれた気化可能なキレート化合物を用いることを包含する。本発明においては、光導波路のような製品のための高純度酸化物ガラス形成材およびガラス変性剤を充填するのに現在用いられている方法を踏襲する。この現在用いられている方法においては、金属化合物は活性されかつ、この化合物を気相反応によって微細なストームとするために蒸気の形態で酸化領域に運ばれる。現在用いられている方法では、この酸化物ストームは捕捉されつつ加熱により融合固化されて、最終的には光導波路ファイバーのような製品となされる複雑なガラスを生成する。かかる気相沈積法は、さわめて高純度のガラスまたはセラミック製品、すなわち、全体で約0.1質量パーセントを超えないかわら、金属性不純物しか含まない非晶質または結晶の金属の製造が可能ため有益である。

本発明における金属は、元素周期表のIa、Ib、IIa、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Va、Nb族および希土

類から選ばれう。これら金属は、高純度を需要で蒸発しつつ固有の分圧において選ばれう安定な金属やレート化合物として提供される。選ばれたガラスは、反応領域において、気相反応によって微細な酸化物ストーに変換される。このストーに捕捉されかつ融合固化され、清潔なガラスのような單一のまたはモルナリックな結晶とされるのに適した粒径と粒径分布を有する。この方法で使用される金属キレート化合物は、金属タージケトン化合物、すなわち、タージケトンとして知られるジケトンから生ずるタージケトン化合物の配位子 (ligand) の1つまたはそれ以上を伴なった金属の錯化合物である。タージケトン錯化合物はジケトン化合物の配位子のみでなく、金属キレート構造に対するアダクト (adducts) として錯体中に存在しうる付加的配位子をも包含し得る。

この群の中から選ばれた化合物は、常温常圧において液体かまたは固体である。これらは空気中における酸化に対しては比較的安定であるが、分

うる酸化物、例えば酸化アルミニウムを含みうるが、特にガラス形成システムにおいて中間物乃至酸性剤として用いられる酸化物、例えばアルカリ金属およびアルカリ土金属の酸化物である。上記の群の中から選ばれた代表的な金属名を挙げると下記の通りである。すなわち、Ia族…Li および Na; Ia族…Cu; Ia族…Be, Mg; Ib族…Zn, Cd, Hg; IIa族…Al, Ga; IIb族…Sc, Y; IIIa族…Sn; IIb族…Zr および Hf である。

希土類金属の酸化物もまた本発明に従う気相酸化法によって選択される。光導波路ガラスにおけるドーフ剤として有利に使用される希土類金属の酸化物の一例は  $Ce_2O_3$  であり、その重量によって、光導波路の耐熱性能強張特性が向上する。

また、耐熱シリカよりなる光導波路におけるガラス変性剤として用いられる他の希土類酸化物は La および Y である。

気相反応のための蒸気発生システムに用いるのに適切な、後処理される酸化物中に混合されるために選ばれる金属化合物は、その化合物の分解温度

前温度より低い温度において  $100\text{mmHg}$  以上、しばしば  $1000\text{mmHg}$  以上の蒸気圧を示す。これらのはされた化合物は、上記温度において著しい分解を伴なうことなしに通常に充分な安定性を示すが、酸化銀等における酸素の存在により、著しい気相反応を促進するためのさらに高い温度への加热を伴なつたまでは伴なうことなしに、直ちに気相反応して高純度の金属酸化物を形成する。

これら化合物を用いることにより、主族および希土類の元素を、キャリア溶剤を用いることなしに、実質的なしかしながら原理可能な温度をもつて、蒸気の形で反応領域に運ぶことができるため、清潔なガラスまたは微細なセラミックに統合するのに適した高純度の金属酸化物の微細粒子を得らる。

以下本発明の実施例について詳細に説明する。本発明に従う気相酸化法によって選択される酸化物は、周期律表の Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa および IVb 族の中から選ばれた金属の酸化物を含む。これら酸化物は、ガラスを形成し

より低いある温度でかなりの蒸気圧を有していないなければならない。この必要とされる蒸気圧は、沈積工程に必要な金属酸化物の濃度および沈積速度に依存するが、この蒸気圧は、ほんの微量の化合物に必要な  $1\text{mmHg}$  から少なくとも  $100\text{mmHg}$  まで、好ましくは沈積されたガラスの主たる中間物あるいはガラス変性剤として用いられる化合物に必要な  $1000\text{mmHg}$  まで分布される。

金属タージケトン化合物分子の構造は、式  $(R-CO-CH_2-CO-R')$  であらわされるタージケトンの配位子によって囲まれた金属原子からなることが知られている。ここで R および R' は 1~4 個のカーボン原子を含む典型的なアルキル基あるいは沸騰アルキル基である。何れの金属であっても、そのタージケトン化合物の揮発性は R および R' の性質に強く依存することが知られてゐる。

アセチルアセトン (2,4-ベンゼンジオノン) のような置換されない低分子量のジケトンは、熱せられた基板上に熱分解によって金属酸化物フ

ルムを被着するための溶解可能な金属錯化合物を形成するために用いられてきた。しかしながら、これら配位子を備えたターキシテン化合物は、一般に、その分解温度より低い温度においては、本発明による気相酸化法によって主族の金属酸化物を形成するための高蒸氣として用いるのが充分な蒸氣圧を示さない。これに比し、ターキシテンの配位子がより高い式量（すなわち、少なくとも約153）を有しつつ特に希土類ターキシテンから生成される金属ターキシテン化合物は、著しく高い蒸氣圧を示すので、酸化物ストリートの気相生成のために多量の金属含有蒸氣を発生させるのに用いられる。希土類置換されたターキシテン錯化合物の高い揮発性は、希土の高電気活性度にもとづくケレト分子中に働くファン・デル・ワースの力の作用によることが理論づけられている（アール・イー・シーバース（R. E. Sievers）ほか、サイエンス、201(4352)217~223頁）。希土を含まない大きな配位子にとっては、立体障害を要因となるようである。

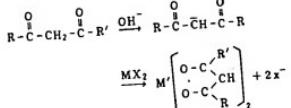
主族の金属あるいは希土類金属錯化合物を形成して揮発性金属オレートを構成するのに適した、希化および高分子量ターキシテンの例が下記の表1に示されている。表1には、各化合物の名前、構造式、使用名、略号および沸点（格に断り書がない限り760mmHgにおける）が記載されている。各略号（例えばHfhs）の接頭字「H」はジケトンの形態における中性化合物をもらわし、ジケトン化合物陰イオンの形態はこの接頭字を除いた(hfhs)<sup>-</sup>であらわされる。

表 1  
配位子として用いられるターキシテンの構造と特性

化合物	構造	慣用名(略号)	沸点
4, 1, 1-トリフルオル-	$\begin{matrix} \text{O} & \text{O} \\   &   \\ \text{F}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \end{matrix}$	トリフルオルアセチルアセトン (Hfhs)	107°C
2, 4-ペンタンジオン			
1, 1, 1, 5, 5, 5-	$\begin{matrix} \text{O} & \text{O} \\   &   \\ \text{F}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CF}_3 \end{matrix}$	ヘキサフルオルアセチルアセトン (Hhfhs)	70°C
ヘキサフルオル-2, 4-ペンタンジオン			
2, 2, 6, 6 テトラ	$\begin{matrix} \text{O} & \text{O} \\   &   \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{CH}_3)_3 \end{matrix}$	(Hfdhd) または (Hdpm)	214~216°C
メチル-3, 5-			
ヘプタンジオン			
6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-	$\begin{matrix} \text{O} & \text{O} \\   &   \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-(\text{CF}_2)_2-\text{CF}_3 \end{matrix}$	(Hfod)	33°C
ヘプタフルオル-2, 2-			
ジオクタ 3, 5-			
オクタシオノン			
2, 2, 7-トリメチル-	$\begin{matrix} \text{O} & \text{O} \\   &   \\ (\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$	(Hiod)	55°C (0.1mmHg)
3, 5-オクタシオノン			
1, 1, 1, 5, 5, 6, 6,	$\begin{matrix} \text{O} & \text{O} \\   &   \\ \text{F}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_3 \end{matrix}$	(Hdfhd)	99~105°C
7, 7, 7-ダブルオクタ-			
2, 4-ヘプタンジオノン	$\begin{matrix} \text{O} & \text{O} \\   &   \\ \text{F}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$	(Hlfmhd)	
-1, 1, 1-トリフルオル-			
6-ノナヘ 2, 4-			
ヘプタンジオノン			

高揮発性に対する実験の要求から、本発明においては、主族および希土類のカルボターキシト化合物を用いることにより、好ましい気相反応を達成することができ、特に表1のカルボ化合物の配位子の1つまたはそれ以上を用いることが望ましい。

$\beta$ -ジケン錯合物における結合メカニズムはほとんど常に配位子の炭素原子を通じて行なわれ、ジケトンのデプロトオキシ・ゾーン(deprotonation)の後に陰イオンを生じる。



よく知られているように、ジケトン化合物の陰イオンの電荷は、上記の中央のカーボン原子におけるよりもむしろ実際には  $-\text{CO}-\text{CH}-\text{CO}-$  官能基のまわりで非局在化がなされる。

$\beta$ -ジケトン錯合物は通常例えばヘキサン、

表1  
揮発性ターキシト化合物

元素	配位子				
	(tfa) <sup>-</sup>	(hfa) <sup>-</sup>	(thd) <sup>-</sup>	(dthd) <sup>-</sup>	(fd) <sup>-</sup>
Li			X		
Na			X		
Be	X	X			
Mg		X		X	
Sc	X		X		
Y			X		
Cu	X	X			
Hf					
Ti		X			
Zr		X			
Zn	X	X	X		
Cd		X			
Al	X	X			
Ga	X		X		
Ce					

四塩化アルミニウム等の無毒性有機溶剤に対し高い溶解度を示すが、アルコールあるいは水にはあまり溶けない。これら錯合物の製法は文献に記載されている。例えば、アル・シード・メロトラ (R.C. Mehrotra), アール・ボーラ (R. Bohra) およびビー・ピー・ゴール (B.P. Gaur) による「金属ターキシト化合物およびその誘導体」(Metal  $\beta$ -Diketonates and Allied Derivatives) と題し、1978年ニューヨークのアカデミックプレス社から発行された文献を参照されたい。

250°Cあるいはそれより低い温度で、頭をな分解を伴なうことなしに、少なくとも約10mmHg の蒸気圧を示し、從って金属錯化物を得る気相酸化法に基づく反応に対し適切な金属反応液になりうる特定な金属ターキシト錯合物の例が下記の表1に示されている。表1は、金属元素と、それらと錯合物を形成するのに適した配位子とを示しており、後者の配位子は上記表1に記載された略号で示されている。

僅かな濃度の酸化物がストリッピングによって生成される場合には、10mmHg のような高い蒸気圧は必要とされず、1mmHg のような低い蒸気圧で充分な金属蒸気濃度が得られる。このような事例として、光導波路用シリカコアガラスにおける放射能による変色を抑止する微量なドープ剤としての酸化セリウムの添加があり、その場合の  $\text{CeO}_2$  の濃度は0.1質量パーセント以上と必要としない。  $\text{Ce}(\text{td})$  は希土類金属のターキシト化合物の一例であるが、前記したカルボターキシト化合物のあるもののような高い蒸気圧は示さないとしており、気相酸化法によって僅かな濃度の酸化セリウムを発生させるための適当な蒸気源を削減するためには充分な蒸気圧を示す。勿論、添加物をドープする場合に  $\text{Ce}(\text{td})$  のようより高い蒸気圧の錯合物を用いるのが有利であることは言うまでもない。

多くの場合、特に錯合物が配位的に飽和せずかつ薬剤が良好なりュース塩基である場合、ターキシト錯合物は調合に用いられる薬剤の分

子と共にアダクツ (adducts) を形成する傾向がある。アダクツとなされたヨージケトン錫化合物はきわめて安定なものとなされ得、かつ有用な蒸気錫を構成するのに充分な安定性および揮発性を示しうる。ヨージケトン錫化合物とアダクツを形成する化合物は、アンモニア、水、ビリジン、ビリジル、フェナントロリン、テトラヒドロフラン、およびジメチルホルムアミドである。付加的配位子としての錫化合物に対するこのようなけがけにより、金属に対する6倍あるいはそれ以上の配位を実現する。

ヨージケトン錫化合物の気相酸化によって生成した錫化合物スートがその後に捕捉されかつ融合固化されてガラスあるいはその他の製品を形成する本発明の方法はクリティカルなものではない。すなわちスートを適当なマンドレン上に捕捉したり、スートを揮発無容器内に捕捉したり、捕捉したスートを、マンドレン上またはマンドレンから除去した状態で、あるいはゆるいスートを捕獲めじて成形した後に、焼結によって融合固化したり、

清浄な錫は冷却によって結晶化し、約5.21グラムの白色結晶が生成する。この生成物を80°Cにおける真空昇華によって昇華し、氷で冷却されたりとて脱離して得られる。

純化カリウム中にかける生成物サンプルの赤外スペクトルを測定すれば、文献に記載された  $\text{Al}(\text{hfs})_3$  の赤外スペクトルに一致する。この化合物は50°C以上の温度で直ちに昇華し、約7.2~7.4°Cで融解し、125°Cにおいて約1.0 mmHgの蒸気圧を示す。このことは、この化合物が、焼結可能な錫化合物を気相酸化反応工程によつて生成するための適切なアルミニウム含有蒸気錫となりうることを示している。

#### 実施例2 — $\text{Mg}(\text{hfs})_2$

II族金属であるマグネシウムのヨージケトン錫化合物は、 $(\text{Hfs})_2$  と塩基性炭酸マグネシウムと反応させることにより得られる。塩基性炭酸マグネシウムすなわち  $4 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=6$ ) のサンプル2.5グラムを100ミリリットルのエーテルに空気中で懸濁しながら堅固する。

捕捉したスートを、触合固化に先立つてはその量中に、水分、炭素または非金属のような非金属不純物を取除いたりするような種々の方法を含む從来の如何なるスート生成技術をも本質的に採用しうるものである。

以下に述べる実施例には、その特性に従つて用意され、かつ気相酸化法によるガラス形成のために適した高純度錫化合物の生成のための主族金属原として用いるのに適していると判断されるヨージケトン化合物が記載されている。

#### 実施例1 — $\text{Al}(\text{hfs})_3$

アルミニウム (II族金属) のヨージケトン錫化合物は、ヘキサフルオルアルミニウムセトニ ( $\text{Hfs}_3$ ) と塩基アルミニウムとを反応させることによって得られる。1.06グラムの  $\text{AlCCl}_3$  を1.0ミリリットルの  $\text{CCl}_4$  に溶解して攪拌しながら加える。 $\text{CCl}_4$  に溶解した ( $\text{Hfs}_3$ ) 油脂と  $\text{AlCCl}_3$  油脂に液々に加えるが、その間に多量の  $\text{HCl}$  を発生する。この反応混合物を30分間攪拌しついで熱い混合物をフリットフィルタに通す。

この蒸発液 ( $\text{Hfs}_3$ ) のサンプル1.041グラムを加え、この混合物を2時間温浴する。次にデカントーション (decantation) もよび蒸発によりて、エーテルを固相から分離する。蒸発後に残留した白色粉末はマグネシウム・ヘキサフルオルアルミニウムセトニ化合物のエーテル・水アダクツ  $\text{Mg}(\text{hfs})_2 \cdot 1.5 \text{Et}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  である。この錫化合物は225°Cで融解し、165°Cで昇華によって気化しうる。

$\text{Mg}(\text{hfs})_2$  のテトラヒドロフラン (THF) アダクツを得るために、20ミリリットルの THF を上述のようにして生成されたエーテル・水アダクツに加えその溶液を18時間攪拌する。溶液の回転蒸発により、陽子核磁気共鳴試験によって  $\text{Mg}(\text{hfs})_2 \cdot 4 \text{THF}$  であることが認識される。白色粉末が残存する。乾燥した水で冷却された冷たいトランク用いたこの化合物の昇華により、アダクツ  $\text{Mg}(\text{hfs})_2 \cdot 2 \text{THF}$  が生成する。この化合物は約130°Cの融点を有し160°Cで昇華して、気相酸化法のためのマグネシウム含有蒸気を発生す

3

### 案例 3 - Na(tfmhd)

1. 族金属であるナトリウムのタージケトン銀化合物は、水酸化ナトリウムを7つの銀を含むターゼスによってより得られる。

ジケトンと反応させることによって、ヘリコルト酸ナトリウムが得られる。この物質は、水に溶け難いので、これを抽出するためには、アルカリ性の溶液を用いる。この場合、ヘリコルト酸ナトリウムは、アルカリ性の溶液で、その構造が変化する。この構造変化の結果、ヘリコルト酸ナトリウムは、ヘリコルト酸ナトリウムの構造を有する。

實驗四 - Ce(fod)<sub>4</sub>

希土類金属であるセリウムの $\beta$ -ジケトン錯化物は、空化セリウムを 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ヘプタフルオル-2, 2-ジメチル-3, 5-

は約97℃の沸点と200℃近傍の温度で約10 mmHg の蒸気圧を示した。このように高い蒸気圧を有するため、この化合物は本発明による気相酸化法のための適切なC<sub>1</sub>含有高沸点となりうる。

### 实施例 5 — Zn(hfs)<sub>2</sub> · 1.5H<sub>2</sub>O

以下に述べるのは、ジャーナル オブ インノベイティック ニューカリア ケミストリー (J. Inorg. Nucl. Chem.) 28 (1966年) 1937 ~1943頁においてチャトラージ (Chattoraj) はかにによって報告された方法であり、Zn(hfa)<sub>2</sub> の水アクシジンは Hf<sub>2</sub>O を酸化亜鉛と反応させることによって得られる。すなわち、1.0グラムの ZnO と 3.52ミリリットルの Hf(hfa)<sub>2</sub> を、還元剤即ち、マグネチック混合器および加热マンザルに備えたフラスコに入れ、攪拌して ZnO を分散させる。3.0ミリリットルの H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> をすべての液相に加え終了するまで攪拌しながら加え、加热して HfO<sub>2</sub> の蒸氣を生じさせる。

が、に30ミリリットルの水と200ミリリットルのエーテルとを加え、この混合物を1時間置換

オクタジンオノンと反応させることにより得られる。この $\alpha$ -ジケトン(Hfod)のサンプルの68.2グラムを2モルの $\text{NH}_4\text{OH}$ 水115ミリットルに加え、得られた白色な懸液を分離して200ミリリットルの水と200ミリリットルのメタノールに溶解する。この溶液を水浴架上に入れ、1.4モル $\text{HNO}_3$ の60ミリリットルに加入した25.0グラムの $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ よりなる<sup>試験</sup>ムの硝酸溶液を底面下により加える。次に2モルの $\text{NaCl}$ を加えて6滴を維持する。

得られた混浴物を赤色油相と水相とに分離する。分離された混浴物を空気中にいて  $O_2$  中で約 70 時間酸化して  $Ce^{+3}$  の  $Ce^{+4}$  へ酸化を完成する。次に 200 ミリリットルのヘキサンを加え生成物を含む布履膜を水相から分離し、過剰かつ回転蒸発器の中で蒸発させて乾燥する。生成物は赤色油から結晶化し、結晶の陽子核磁気共鳴試験によつて、 $Ce(fod)_4$ 、 $K$  完全に酸化されたことがわかつた。

二重結合を持つ複化した後、得られた  $\text{Ce}(\text{fod})_4$

する。培却板、余分の  $ZnO$  を被過により取除き、エーテル層を分離し、 $4\text{\AA}$  の分子シーブを入れて乾燥し、被過し、次にエーテルを蒸発させて 55 グラムの  $Zn(hfa)_2 \cdot 2H_2O$  を得る。

この生成物の 1.0 グラムを窒素において  $\text{InBr}_3$  に高熱し、次に溶剤を蒸発させ、残留物を真空中  $150^\circ\text{C}$  の温度で昇華させて乾燥した水で溶されたら、トリップに溶ゆく。赤外スペクトル分析、核磁気共鳴試験、熱量分析、元素分析および示差熱量試験によってこの化合物の特性がわかる。この化合物は、化学式  $\text{Zn}(\text{hfa})_2 \cdot 2\text{THF}$  であらわされる融點  $165^\circ\text{C}$  の物質であることがわかっている。この化合物は、温度  $165^\circ\text{C}$  を約 60 分間保ったときわずかに分解するほどの卓然した熱安定性を示す。

上記実施例2、4および5に記載したとおり、  
2 THF、Mg(hfa)<sub>2</sub>、n-THF および Ce(IV) を  
得る方法も、また化合物それ自身も本発明の一部  
を構成するものではないが、これらに関しては、  
ディビッド・エイ・トンプソン (David A. Thompson)

の発明による米国特許出願第418061号および第418214号明細書に記載されている。

第1回は、熱重量分析によって確認された上記実施例に記載されたタージケトン錯化合物の蒸発特性を示すグラフである。本図は、約25~500℃の加熱範囲の重量の関数として、錯化合物サンプルの重量損失をプロットしている。横軸は温度を、縦軸は重量損失をあらわす。

一般に、加熱されたサンプルの蒸発または昇華温度範囲における曲線の直線的な下りは、高見が熱分解を伴なわないので容易になされたことを示し、より高い温度での複雑な平行な線は熱分解されるべき残留物がないことを示している。もっとも重要な蒸発特性は  $\text{Al}(\text{hfa})_3 \cdot \text{Zn}(\text{hfa})_2 \cdot 2\text{THF}$  および  $\text{Mg}(\text{hfa})_2 \cdot 2\text{THF}$  の曲線で、これらは 100~200℃の温度範囲で急速かつ完全な蒸発がなされることを示している。これは、第3回を参照して後述するアダクトされた錯化合物である  $\text{Mg}(\text{hfa})_2 \cdot \text{PCl}_3$  の特性とは対照的であり、 $\text{Mg}(\text{hfa})_2 \cdot \text{PCl}_3$  は 300℃を超える温度において

熱重量分析によって評価された。

第3回は5つの異なるアダクト  $\text{Mg}(\text{hfa})_2 \cdot x\text{L}$  の熱重量分析曲線を示す。ことでは、図示のように、ビリジン ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ )、 $\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{PCl}_3$ 、ジオキサン ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ) または DMF ( $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$ ) のアダクト分子内の配位子 L の比は確定されなかつた。比較のために  $\text{Mg}(\text{hfa})_2 \cdot 2\text{THF}$  の曲線を併記した。 $\text{CH}_3\text{CN}$  および  $\text{PCl}_3$  のアダクトは著しい分解を示すが、その他のアダクトは狭い温度範囲内に完全に蒸発する。しかしながら、これらの蒸発温度は、用いられるアダクトの特性に依存して著しく異なる。 $\text{Mg}(\text{hfa})_2 \cdot 2\text{THF}$  は試験された数々のアダクトのうちでもっとも揮発性に富むことが判明した。

本発明における金属化合物は、比較的小さい粒径のスートを生成するために、効率的な蒸発と気相供給によって充分な揮発がなされることが要求される。たとえば、酸化物のスートの粘着焼結によって空洞のないガラスを得るために、通常粒径が約 0.1 ミクロンを超えないことが望ましい。

も著しい熱分解と不完全な揮発がなされる。

第2回は、タージケトン錯化合物である  $\text{Al}(\text{hfa})_3$  および  $\text{Mg}(\text{hfa})_2 \cdot 2\text{THF}$  において、温度を関数として蒸気圧をプロットしたものである。本図は、これら2つの錯化合物が、100~200℃の温度範囲において少なくとも 10~100 mmHg の範囲の蒸気圧を有することを示している。

上述のようなタージケトン化合物がリューズ基と複合してアダクトされた金属タージケトン化合物を形成した場合、揮発性に著しい変化を生じる。かかる変化を示すために、5つの異なるリューズ基を伴なつた  $\text{Mg}(\text{hfa})_2$  のアダクトが、少量の昇華したエーテル・水アダクト、 $\text{Mg}(\text{hfa})_2 \cdot 1.5\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$  を6つのアダクト、すなわちビリジン、 $\text{CH}_3\text{CN}$ 、 $\text{PCl}_3$ 、ジオキサンおよびジメチルホルムアミド (DMF) のそれぞれのジエチルゴーテル浴液に加えることによって調合され、夜通し搅拌し、蒸発させて乾燥し真空中で昇華して生成物を得た。各アダクトの揮発性は

次に述べる実施例は、選ばれた第一のタージケトン化合物の気相酸化によって微細で均質な酸化物スートを形成する方法を示している。

#### 実施例 6 — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

前記実施例1において生成された  $\text{Al}(\text{hfa})_3$  の過量をガラス容器内に入れて約 125℃に熱することにより底に沈つたこの  $\text{Al}(\text{hfa})_3$  在この温度において約 100 mmHg の蒸気圧を有する中にヘリウムよりもなるキャリアガスの油を通し、これにより He ガスが気化した  $\text{Al}(\text{hfa})_3$  を容器外に運び出し、動作している火炎酸化バーナーに供給を通じて導く。火炎酸化バーナーは米国特許第4125288号明細書に記載されたものと同様で、反応蒸気流をバーナー面の中央吹出口を通じてバーナー炎中に導入するようになされている。

$\text{Al}(\text{hfa})_3$  はバーナーのメタン・酸素炎中で気相酸化されて  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  スートを生成し、このスートを試験のために集めた。第4回は  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  サンプルの電子顕微鏡写真を示し、横幅は 0.1 ミクロンの長さを示している。

第4回から明らかのように、本発明に従って  $Al(hfa)_3$  から生成した  $r-Al_2O_3$  は、さわめて小さい ( $<0.1$  ミクロン) 球状粒子の形をしており、約  $0.025 \sim 0.05$  ミクロンの範囲の粒径を有する。このことは、このスタートが、融合固化工程によって得られる所望の組成を有するセラミックまたは空洞のないガラスに附加可能であることを示している。

#### 実施例7 - $MgO-SiO_2$ ガラス

前記実施例3において生成された  $Mg(hfa)_2 \cdot 2THF$  の過量をガラス容器内に入れて約  $19.0^\circ C$  に熱すことにより液状に保つ。この温度では  $Mg(hfa)_2 \cdot 2THF$  は約  $50.0^\circ C$  Hg の蒸気圧を有する。この蒸気中でアルゴンよりもキャリアガスの流を約  $7.2\text{cc}/\text{分}$  の流量で通し、酸化した  $Mg(hfa)_2 \cdot 2THF$  をキャリアガスに乗せて加熱された供給管を通じて上記実施例6で用いた形式の動作しているメタン・酸素バーナーに導く。

過量の  $SiCl_4$  を  $35^\circ C$  の温度に保ち（この温度では  $SiCl_4$  は  $53.0^\circ C$  Hg の蒸気圧を有する）、アル

$Mg(hfa)_2 \cdot 2THF$  中に通されるアルゴンよりもキャリアガスの流量を  $7.2\text{cc}/\text{分}$  に増加したことを除き、上記実施例7と同様のガラス形成工程を反復した。これにより、反応後の気相酸化から生じたストート混合物は  $7.74$  直径の  $MeO$  と残余の  $SiO_2$  とよりなるものであった。このストート混合物を実施例7のガス・酸素共中で焼結し、残渣かつ実質的に空洞のない  $MeO-SiO_2$  オペルタルガラスを得た。

気相酸化法のための主な金属源としてマジケトン錯化合物を使用する際には、これら錯化合物が蒸気発生温度において反応し、その望ましい遮蔽性および安定性に影響を与えることを認識しなければならない。錯化合物の揮発性を減退させる可能性があると考えられる反応は、マジケトンの配位子におけるハロゲンの脱離度に対する求電子置換、マジケトン化合物分子と特定の塩基との結合によるアダクタ形成、マジケトンの配位子がハロゲン化物によって置換される置換反応、および配位子が種々の金属錯化合物の中で

ガスの流を  $57.6\text{cc}/\text{分}$  の流量で通して第2の反応流を生成し、これを第2の供給管を通じて前記バーナーに導き、 $Mg(hfa)_2 \cdot 2THF$  を乗せた前記第1の反応流と合流させる。合流した反応流を  $3.5$  リットル/分の流量の天然ガス（メタン）と  $3.4$  リットル/分の流量の酸素との燃焼で生成した火炎の中に導く。

$SiCl_4$  および  $Mg(hfa)_2 \cdot 2THF$  よりなる反応物質は火炎中で気相酸化されて、それぞれ酸性に分離した酸化物ストートの形態を有する  $SiO_2$  および  $MeO$  を生成する。このストート混合物を試験のためにアルミニマンドレン上に集め、分析および後処理を行なった。

集めたストートの分析によって、 $1.21\%$  の  $MeO$  と残余の  $SiO_2$  とよりなるストート混合物がマンドレン上に沈殿したことが確認された。このストート混合物をストート焼結用のガス・酸素炎によって加熱して融合固化し、約  $1.460$  の屈折率を有する清澄な  $MeO-SiO_2$  ガラスを得た。

#### 実施例8 - $MeO-SiO_2$ オペルタルガラス

集められて新らしい低揮発性錯化合物を生じる所分布反応等である。

これらの反応を回避するためには、各反応蒸気が別個に酸化銀皿に運ばれて最後に混合されかつ気相酸化がなされるよう蒸気発生システムを構成する必要がある。

なお、以上の記載においては、例えば光導波路ファイバーを製造する場合に適用しうる光学的に清澄なガラスの形成法について述べられているが、本発明による方法は、酸化物ストートの部分の燒結が融合固化工程で許容される多孔質ガラスおよびセラミックを含む他の高純度セラミック製品例えばオペルタルガラス、半晶ガラスまたは晶石セラミックの製造にも適用できる。さらに、例えば酸化物ストートを、必要に応じて、融合固化に先立つて所望の形状を有するプリフィームに形成することも可能である。このプリフィーム形成は、例えばストートを適当な容器内に分散し、次にこの分散物質を型に入れて成形することによってなされうるものである。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に適用されるタージケトン化合物の熱重量分析曲線図、第2図は本発明に適用されるタージケトン化合物の蒸気圧特性、第3図はアダクタンとされたタージケトン化合物の揮発性がアダクタンの種類により変化することを示す熱重量分析曲線図、第4図は本発明によって得られた金属疊化物スートの電子顕微鏡写真である。

特許出願人 コーニング グラス ワークス  
代理人 井理士 山元俊仁

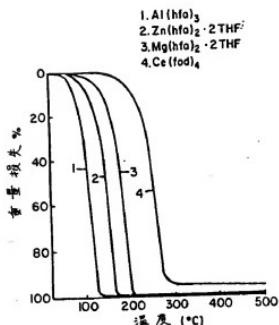


Fig. 1

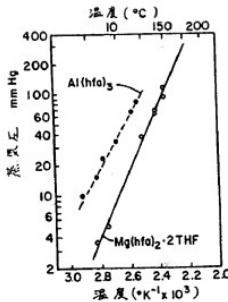


Fig. 2

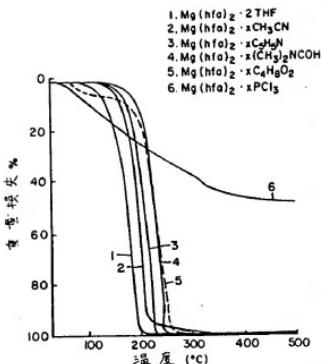


Fig. 3

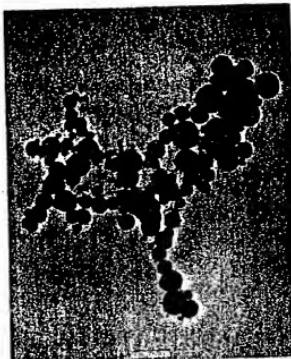


Fig. 4

第1頁の続き  
◎発明者 ロナルド・レロイ・ステュワート  
アメリカ合衆国ニューヨーク州  
ビッグ・フラツツ・カーディナル・レーン741  
◎発明者 デビッド・アレン・トンプソン  
アメリカ合衆国ニューヨーク州  
ホースヘッズ・ストニイブルック・ドライブ1259

## 手続補正書(方式)

昭和59年2月10日

特許庁長官 石井和夫 様

## 1. 事件の表示

昭和58年特許願 第167653号

## 2. 先明の名称 気相成膜法によるカラスまたはセラミック物質の製造方法

## 3. 補正をする者

事件とつ関係 特許出当人

名 称 コーニング グラス ワークス

## 4. 代理人

住 所 〒105 東京都港区虎ノ門1丁目20番6号  
品 名 ハフニウム酸化物  
氏 名 (G786) 岩佐士山光良

## 5. 補正命令の日付 昭和59年1月31日

## 6. 補正の対象 製造装置、回路の簡単な説明の欄

## 7. 補正の内容

明細書中、第38頁8行目「電子回路記載写真」を「粒子構造を示す電子顕微鏡写真」と補正する。